



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 320 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.09.1999 Bulletin 1999/38

(51) Int Cl. 6: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 99400505.6

(22) Date de dépôt: 02.03.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:

- Laurent, Florence
92600 Asnières (FR)
- De La Mettrie, Roland
78110 Le Vésinet (FR)

(30) Priorité: 06.03.1998 FR 9802775

(74) Mandataire: Casalonga, Axel
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(54) Procédé de teinture d'oxydation et composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques comprenant un polymère amphiphile cationique

(57) La présente invention concerne un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines, consistant à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs, à révéler la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B) contenant un agent oxydant, l'une au moins des compositions (A) et (B) contenant, en outre, une quantité efficace d'eau moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi les cellu-

loses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, les compositions (A) et (B) étant mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

EP 0 943 320 A1

Description

- [0001] La présente invention concerne un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs, au moins un agent oxydant ainsi qu'au moins un polymère amphiphile cationique.
- [0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des *ortho*- ou *para*-phénylenediamines, des *ortho*- ou *para*-aminophénols et des bases hétérocycliques.
- [0003] Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'un agent oxydant. La formation des composés colorés résulte, soit d'une condensation des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "couleur", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et qui sont représentés plus particulièrement par des *méta*-phénylenediamines, des *méta*-aminophénols et des *méta*-diphénols et certains composés hétérocycliques.
- [0004] La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par "les bases d'oxydation" et, d'autre part, par les "couleurs", permet l'obtention d'une palette riche en coloris.
- [0005] Lors de l'application du produit de coloration sur les cheveux, il est nécessaire de maintenir celui-ci à l'endroit de l'application et d'éviter qu'il ne coule sur le visage ou en dehors des zones que l'on souhaite teindre. Pour cela, on a eu recours jusqu'ici à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que le poly(acide acrylique) réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, des cires ou encore certains agents tensioactifs non ioniques qui, convenablement choisis, donnent lieu à en effet épaississant, voire gélifiant, des milieux aqueux.
- [0006] Cependant, la demanderesse a constaté que les ingrédients du type épaississants traditionnels, tensioactifs et solvants, freinent généralement la montée du colorant sur les fibres, ce qui se traduit par des nuances moins lumineuses. Pour obtenir une chromatricité équivalente, il est alors nécessaire d'utiliser des quantités plus importantes de colorants ainsi que davantage de solvant et/ou d'agents tensioactifs pour dissoudre ceux-ci.
- [0007] La demanderesse a également constaté que les compositions contenant le ou les précurseurs de colorants d'oxydation et, éventuellement, le ou les coupleurs, et épaissees par des épaississants traditionnels, perdaient une partie de leur caractère gélifié lorsqu'on les mélangeait avec la composition contenant l'agent d'oxydation.
- [0008] Après d'importantes recherches effectuées dans ce domaine, la demanderesse vient de découvrir que l'introduction d'une quantité efficace d'un polymère associatif cationique particulier, en tant qu'épaississant,
- (i) soit dans la composition contenant le ou les précurseurs de colorants d'oxydation et, éventuellement, le ou les coupleurs (Composition A),
 - (ii) soit dans la composition oxydante (Composition B),
 - (iii) soit dans les deux compositions (A et B) à la fois,
- permettait d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation qui, même après mélange avec l'oxydant, ne coulent pas et restent par conséquent mieux localisées au point d'application. Ces compositions donnent par ailleurs naissance à des nuances plus chromatiques (plus lumineuses) et plus puissantes que ne le font des compositions équivalentes contenant des systèmes épaississants habituels.
- [0009] Les colorations obtenues présentent par ailleurs une bonne résistance à la transpiration.
- [0010] Au sens de la présente invention, la chromatricité (luminosité) est définie par la valeur C^* dans le système de notation colorimétrique L^*, a^*, b^* de la Commission Internationale de l'Éclairage (C. I. E). Cette valeur est égale à la racine carrée de la somme $a^2 + b^2$ (+ a est rouge, - a est vert, + b est jaune, - b est bleu). Une nuance est d'autant plus lumineuse que la valeur de C^* est grande. Dans ce système de notation, L^* définit la puissance de la nuance. La nuance est d'autant plus puissante que la valeur de L^* est faible (0 = noir, 100 = blanc).
- [0011] Grâce à la présente invention, il est en outre possible de réduire de manière avantageuse, voire de supprimer, l'utilisation d'agents tensioactifs.
- [0012] L'invention permet également de diminuer la quantité de matières actives colorantes utilisées dans les compositions de teinture par rapport aux techniques classiques et connues de l'art antérieur.
- [0013] Selon la présente invention, on entend par "polymères associatifs" des polymères hydrosolubles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules. La structure chimique de ces polymères, appelés également "polymères amphiphiles", est caractérisée par la présence de zones hydrophiles assurant la solubilité dans l'eau, et de zones hydrophobes par lesquelles les polymères, dans un milieu aqueux, s'assemblent entre eux ou avec les parties hydrophobes d'autres molécules.
- [0014] La présente invention a ainsi pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition de teinture

d'oxydation (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs, et à révéler la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B) contenant un agent oxydant, l'une au moins des compositions (A) et (B) contenant, en outre, une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :

5

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

10

[0015] les compositions (A) et (B) étant mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

15

[0016] L'invention a également pour objet une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, le cas échéant, un ou plusieurs coupleurs et au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :

20

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

25

[0017] Un troisième objet de l'invention est une composition oxydante servant à révéler la couleur d'une composition de teinture d'oxydation et comprenant au moins un agent oxydant et au moins un polymère amphiphile cationique tel que défini ci-dessus.

30

[0018] Un autre objet de la présente invention est une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement un ou plusieurs coupleurs, au moins un polymère amphiphile cationique tel que défini ci-dessus et au moins un agent oxydant.

35

[0019] L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments, ou "kits" de teinture comportant au moins deux compartiments, dont l'un contient une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs, et un autre contient une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant, l'une au moins des compositions (A) et (B) comprenant, en outre, une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile cationique tel que défini ci-dessus.

40

[0020] Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

45

[0021] On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈₋₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

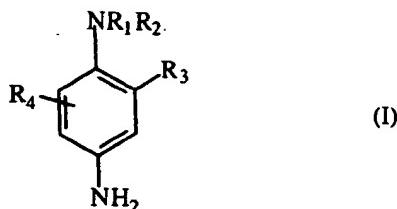
50

[0022] Les polymères amphiphiles cationiques utilisés dans les compositions de la présente invention sont présents de préférence à raison de 0,05 à 10 % en poids, en particulier à raison de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids de la composition de teinture d'oxydation (A) ou de la composition oxydante (B).

[0023] Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisis parmi ceux classiquement connus en teinture d'oxydation. On peut citer notamment :

55

- les *para*-phénylènediamines de formule (I) suivante et les sels d'addition d'un acide de ces composés



10

dans laquelle

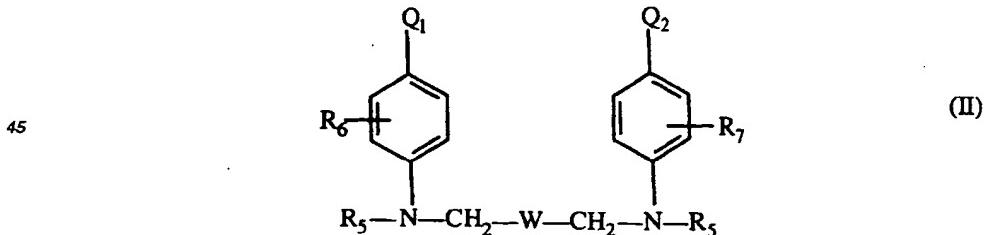
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₄, monohydroxyalkyle en C₁₋₄, polyhydroxyalkyle en C₂₋₄ ou 4'-amino-phényle,
- 15 R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₄, monohydroxyalkyle en C₁₋₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂₋₄,
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C₁₋₄, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C₁₋₄ ou hydroxyalcoxy en C₁₋₄,
- 20 R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁₋₄.

20 [0024] Parmi les *para*-phénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut citer en particulier la *para*-phénylènediamine, la *para*-toluylène-diamine, la 2-chloro-*para*-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-*para*-phénylènediamine, la 2,6-di-méthyl-*para*-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-*para*-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-*para*-phénylène-diamine, la N,N-diméthyl-*para*-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-*para*-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-*para*-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-*para*-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-3-méthylaniline, la 4-amino-3-chloro-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-*para*-phénylènediamine, la 2-fluoro-*para*-phénylène-diamine, la 2-isopropyl-*para*-phénylène, la N-(β-hydroxypropyl)-*para*-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-*para*-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-*para*-phénylènediamine, la N-éthyl-N-β-hydroxy-éthyl)-*para*-phénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-*para*-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényle)-*para*-phénylènediamine, la N-phényl-*para*-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-*para*-phénylènediamine et les sels d'addition d'acide de ces composés.

[0025] Parmi les *para*-phénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la *para*-phénylènediamine, la *para*-toluylène-diamine, la 2-isopropyl-*para*-phénylènediamine, la 2-β-hydroxy-éthyl-*para*-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-*para*-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-*para*-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-*para*-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-*para*-phénylène-diamine, la N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-*para*-phénylènediamine, la 2-chloro-*para*-phénylènediamine et les sels d'addition d'acide de ces composés.

- les bis-phénylalkylènediamines de formule (II) :

40

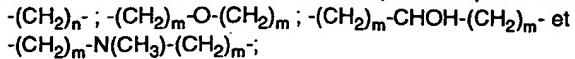


50

dans laquelle

- Q₁ et Q₂, identiques ou différents, représentent un radica hydroxyle ou NHR₈ dans lequel R₈ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁₋₄,
- 55 R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₄ monohydroxyalkyle en C₁₋₄, polyhydroxyalkyle en C₂₋₄ ou aminoalkyle en C₁₋₄ dont le groupe amino peut être substitué,
- R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁₋₄.

W représente un radical choisi dans le groupe formé par le radicaux suivants :

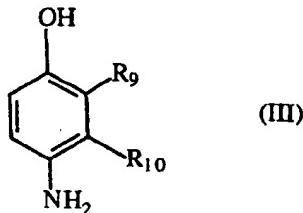


- 5 dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement, et les sels d'addition d'acide de tels composés.

[0026] Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut citer en particulier le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)-1,3-diamino-2-propanol, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-amino-phényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4-amino-3-méthylphényl)-éthylènediamine, et les sels d'addition d'acide de ces composés.

[0027] On recommande en particulier parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (II) le N,N'-bis(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-amino-phényl)-1,3-diamino-2-propanol ou l'un de ses sels d'addition d'un acide.

- les para-aminophénols répondant à la formule (III) :



dans laquelle

30 R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₄, monohydroxyalkyle en C₁₋₄, (alcoxy en C₁₋₄)- (alkyle en C₁₋₄) ou aminoalkyle en C₁₋₄, ou hydroxy(alkyle en C₁₋₄)-aminoalkyle en C₁₋₄); R₁₀, représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁₋₄, monohydroxyalkyle en C₁₋₄, polyhydroxyalkyle en C₂₋₄, aminoalkyle en C₁₋₄, cyano(alkyle en C₁₋₄) ou (alcoxy en C₁₋₄)-(alkyle en C₁₋₄), et les sels d'addition d'acide de tels composés,

35 avec la réserve qu'au moins un des radicaux R₉ ou R₁₀ représente un atome d'hydrogène.

[0028] Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et les sels d'addition d'acide de ces composés.

- 40
- les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention sont notamment choisis parmi le 2-aminophénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthylbenzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthylbenzène, le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition d'acide de ces composés;
 - les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention sont notamment choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques et les sels d'addition d'acide de ces composés.
- 50

[0029] Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB-1 026 978 et GB-1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine et les sels d'addition d'acide de tels composés.

[0030] Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer en particulier les composés décrits par exemple dans le brevet allemand DE-2 359 399 ou les brevets japonais JP-88-169 571 et JP-91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6,-triaminopyrimidine et les sels d'addition d'acide de tels composés.

[0031] Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969 et WO-94/08970 comme le 4,5-diamino-1-méthylpy-

razole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole et les sels d'addition d'acide de ces composés.

[0032] Selon l'invention, le ou les précurseurs de colorants d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition (A) et encore mieux de 0,005 à 6 % en poids environ.

5 [0033] Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des *méta*-phénylénediamines, des *méta*-aminophénols et des *méta*-diphénols (résorcinols), les dérivés mono- ou polyhydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que, par exemple, les coupleurs indoliques, les coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et les sels d'addition d'acide de tels composés.

10 [0034] Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-aminophénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 1-(β -hydroxy-éthoxy)-2,4-diaminobenzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diamino-phénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphthol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-15 3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazol-5-one et les sels d'addition d'acide de tels composés.

[0035] Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence d'environ 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition (A), et en particulier d'environ 0,005 à 5 % en poids.

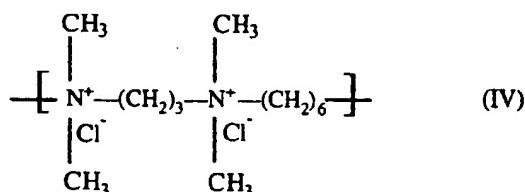
[0036] D'une manière générale, les sels d'addition d'un acide des composés chromogènes, à savoir les bases d'oxydation et les coupleurs, sont choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20 [0037] La composition (A) peut contenir, en plus des précurseurs de colorants d'oxydation définis ci-dessus et des éventuels coupleurs associés, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

[0038] La composition (A) et/ou la composition (B) peuvent en outre contenir au moins un polymère substantif cationique ou amphotère tel que ceux définis dans EP-A-0 673 641, parmi lesquels on préfère avantageusement mettre en oeuvre :

- les polymères poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

30

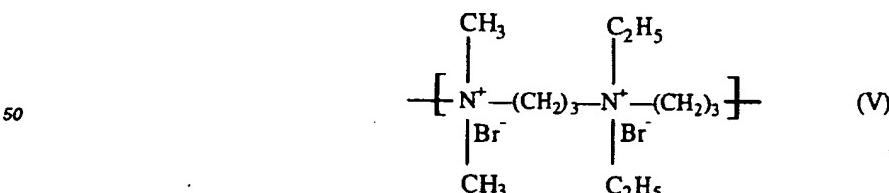


40

et notamment ceux dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est comprise entre 9500 et 9900 ; et

- les polymères poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :

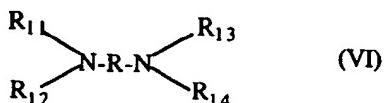
45



55

et notamment ceux dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

- [0039] Le milieu de la composition (A) approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué majoritairement d'eau et contenant, éventuellement, des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, parmi lesquels figurent des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylque et l'alcool phénylethylique; des glycols ou éthers de glycols tels que les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylque d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que l'éther monométhylique de propylèneglycol; le butylèneglycol; le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple l'éther monométhylique ou monobutylque de diéthylèneglycol, en des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20 % en poids, de préférence entre environ 2 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0040] La composition (A) et/ou la composition (B) peuvent encore contenir une quantité efficace d'autres agents utilisés couramment dans le domaine cosmétique. Ces adjuvants sont par exemple des agents séquestrants, des agents de conditionnement du cheveu et en particulier des silicones, des agents conservateurs, des agents opacifiants etc., et éventuellement des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou des mélanges de ceux-ci.
- [0041] Ladite composition de teinture peut contenir également des agents anti-oxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déshydrogéoascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la tert-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique. Ils sont présents, le cas échéant, à raison d'environ 0,05 à 3,0 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0042] Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-dessus, d'une manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou pratiquement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- [0043] Dans la composition (B), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels de peracides tels que les perborates, les percarbonates et les persulfates. On recommande en particulier l'utilisation de peroxyde d'hydrogène.
- [0044] La composition (B) est avantageusement constituée d'une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de préférence entre environ 2,5 et 40 volumes, en particulier entre environ 5 et 20 volumes.
- [0045] La valeur du pH de la composition prête à l'emploi, résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B), est généralement comprise entre 4 et 11, de préférence entre 6 et 10,5. Elle peut être ajustée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus dans la technique de teinture d'oxydation des fibres kératiniques.
- [0046] On peut citer parmi les agents alcalinisants, par exemple l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



- 40 dans laquelle R est un résidu propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁₋₄; R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁₋₄ ou hydroxyalkyle en C₁₋₄.
- 45 [0047] Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique ou des acides sulfoniques.
- 50 [0048] Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer un mélange, réalisé extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-dessus, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à le laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus particulièrement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau et à les sécher.
- 55 [0049] Il est bien entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre purement illustratif et non limitatif et que des variantes ou des modifications peuvent y être apportées dans le cadre de la présente invention.
- [0050] Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés sans pour autant présenter un caractère limitatif.

Exemple

[0051] On prépare la composition de teinture d'oxydation suivante :

5	alcool décylique oxyéthyléné (3)	9 %
	alcool oléique	6 %
	acide oléique	3 %
	alkylpolyglycoside(1.4)	6,9 %
10	alcool éthylique	6,5 %
	éther monobutylique d'éthylène glycol	10 %
	laurylhydroxyéthylcellulose quaternisée (commercialisée sous la dénomination Quatrisoft LM 200 par la société Amerchol)	0,2 %
	agent séquestrant	qs
15	réducteur	qs
	parfum	qs
	agent antioxydant	qs
	ammoniaque à 20 %	10 %
20	1,3-dihydroxybenzène	0,4 %
	3-aminophénol	0,074 %
	dichlorhydrate de 1-(β-hydroxyéthoxy)-2,4-diaminobenzène	0,0094 %
	1,3 -dihydroxy-2-méthylbenzène tétrachlorhydrate de N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-	0,15 %
	N,N'-bis(4-aminophényl)-1,3-diamino-2-propanol	0,1 %
25	para-phénylenediamine	0,63 %
	eau déminéralisée	qs 100 %

[0052] Au moment de l'emploi, on mélange poids pour poids la composition tinctoriale ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

[0053] Le mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches sont ensuite rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0054] On obtient une nuance châtain clair.

35 **Revendications**

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste :

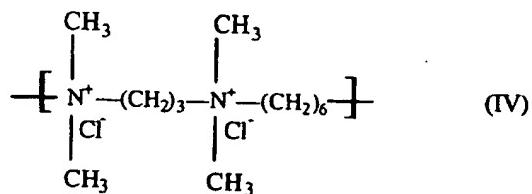
- 40 - à appliquer sur les fibres une composition de teinture d'oxydation (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs, et
- à révéler la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B) contenant un agent oxydant,

45 l'une au moins des compositions (A) et (B) contenant, en outre, une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :

- 50 - les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

55 les compositions (A) et (B) étant mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

2. Composition de teinture d'oxydation (A) pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement un ou plusieurs coupleurs et au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :
- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.
3. Composition oxydante (B) pour teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent oxydant et au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :
- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.
4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les groupes alkyle des celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées sont des groupes alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile cationique est une hydroxyéthylcellulose quaternisée modifiée par un groupe alkyle en C₁₂ ou C₁₈.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 5, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les *ortho*- ou *para*-phénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les *ortho*- ou *para*-aminophénols, et les bases hétérocycliques ainsi que les sels d'addition d'un acide de ces composés.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont présents à raison de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 7, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les *méta*-phénylénediamines, les *méta*-aminophénols, les *para*-diphénols, les coupleurs hétérocycliques et les sels d'addition d'un acide de ces composés.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents à raison de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
10. Composition selon les revendications 6 et 8, caractérisée par le fait que les sels d'addition d'un acide des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polymère substantif est un polymère poly (ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

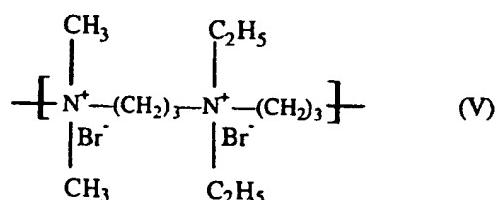


10

14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polymère substantif est un polymère poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :

15

20



- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un agent anti-oxydant, présent en des quantités allant de 0,05 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les agents séquestrants, les agents de conditionnement du cheveu, notamment des silicones, les agents conservateurs, les agents opacifiants et les agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

- 35 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 à 16, prête à l'emploi, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, un agent oxydant.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.

- 40 19. Composition selon la revendication 3 ou 17, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates et les ferricyanures de métaux alcalins, et les sels de peracides.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie entre 2,5 et 40 volumes.

- 45 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles cationiques sont utilisés en une quantité allant de 0,05 à 10 % en poids, de préférence à raison de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids de la composition de teinture d'oxydation (A) ou de la composition oxydante (B).

- 50 22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit", pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont l'un contient une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs, et un autre compartiment contient une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant, l'une au moins des compositions (A) et (B) contenant, en outre, une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile cationique choisi parmi :

- 55 - les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, et

EP 0 943 320 A1

- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

11



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0505

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	EP 0 763 355 A (SHISEIDO) 19 mars 1997 * revendications 1,6,8,10,19 * * page 3, ligne 25 - page 4, ligne 1 * * page 6, ligne 48 - page 8, ligne 55 * * page 18 * —	1-3, 6-11, 16-21	A61K7/13
A	FR 2 695 033 A (L'OREAL) 4 mars 1994 * revendications 1,4,7,10,12 * * page 2, ligne 7 - page 4, ligne 34 * * page 6, ligne 20-32 * * page 14, ligne 9-30 * * page 18 * —	1-3,6,7, 12,16, 17,19-21	
A	GB 2 096 180 A (L'OREAL) 13 octobre 1982 * revendications 1,11,14-16,18,21,24,25 * * page 2, ligne 22-39 * * page 3, ligne 34-42 * * page 6, ligne 31-42 * * page 7, ligne 39 - page 8, ligne 13 * * exemples 5-8 * —	1-3,6-9, 11-15, 20-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) A61K
A	FR 2 331 325 A (L'OREAL) 10 juin 1977 * revendications 1-4,8,11 * * page 2, ligne 8 - page 3, ligne 20 * * page 9, ligne 7 - page 10, ligne 35 * * exemple 1 * —	1-3,6-9, 11-19,21	
			-/-
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	18 juin 1999	Peeters, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES:		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antécédent technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0505

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI6)
A	EP 0 046 543 A (HENKEL KOMMANDIT) 3 mars 1982 * revendications 1,2,4,8 * * page 2, ligne 9-25 * * page 6, ligne 7 - page 7, ligne 7 * * page 8, ligne 12-34 * * exemple 10 *	1-3, 6-9, 15-21	
A	FR 2 312 233 A (L'OREAL) 24 décembre 1976 * revendications 1,2,6,7,10,12,17 * * page 2, ligne 40 - page 4, ligne 24 * * page 6, ligne 16-18 * * exemples A,B,C *	1-3, 6-11, 15-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	18 juin 1999	Peeters, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0505

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 763355	A	19-03-1997	US	5785961 A	28-07-1998
			WO	9629976 A	03-10-1996
FR 2695033	A	04-03-1994	AUCUN		
GB 2096180	A	13-10-1982	FR	2502949 A	08-10-1982
			CA	1186230 A	30-04-1985
			DE	3212198 A	28-10-1982
			US	4555246 A	26-11-1985
			US	4645663 A	24-02-1987
FR 2331325	A	10-06-1977	LU	73793 A	31-05-1977
			LU	73794 A	31-05-1977
			LU	73795 A	31-05-1977
			AT	360165 B	29-12-1980
			AT	842276 A	15-05-1980
			AU	512531 B	16-10-1980
			AU	1954076 A	18-05-1978
			BE	848340 A	16-05-1977
			CA	1091158 A	09-12-1980
			CH	617090 A	14-05-1980
			DE	2651749 A	26-05-1977
			GB	1569980 A	25-06-1980
			NL	7612554 A	17-05-1977
			US	4362528 A	07-12-1982
			US	4314807 A	09-02-1982
			AT	362512 B	25-05-1981
			AT	842076 A	15-10-1980
			AU	511345 B	14-08-1980
			AU	1954176 A	18-05-1978
			BE	848339 A	16-05-1977
			BR	7607595 A	27-09-1977
			CA	1105197 A	14-07-1981
			CH	619137 A	15-09-1980
			DE	2651707 A	18-05-1977
			DK	510776 A	14-05-1977
			FR	2331323 A	10-06-1977
			GB	1570220 A	25-06-1980
			JP	52070032 A	10-06-1977
			NL	7612552 A	17-05-1977
			SE	7612616 A	14-05-1977
			AT	362513 B	25-05-1981
			AT	842176 A	15-10-1980
			AU	511346 B	14-08-1980
			AU	1954276 A	18-05-1978
			BE	848338 A	16-05-1977

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0505

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2331325 A		BR 7607596 A CA 1085090 A CH 619138 A DE 2651706 A DK 510876 A FR 2331324 A GB 1568989 A JP 52070033 A NL 7612553 A SE 7612617 A SE 8103572 A US 4150115 A	27-09-1977 02-09-1980 15-09-1980 18-05-1977 14-05-1977 10-06-1977 11-06-1980 10-06-1977 17-05-1977 14-05-1977 05-06-1981 17-04-1979
EP 46543 A	03-03-1982	DE 3031535 A AT 13011 T DK 335381 A,B, FI 812344 A,B, JP 1815117 C JP 4022884 B JP 57070812 A US 5089257 A	08-04-1982 15-05-1985 22-02-1982 22-02-1982 18-01-1994 20-04-1992 01-05-1982 18-02-1992
FR 2312233 A	24-12-1976	LU 72592 A AT 359649 B AU 501671 B AU 1430476 A BE 842259 A CA 1083045 A CH 614121 A DE 2623692 A GB 1511964 A JP 51144742 A JP 61045605 B NL 7605561 A US 4047888 A	10-02-1977 25-11-1980 28-06-1979 01-12-1977 26-11-1976 05-08-1980 15-11-1979 09-12-1976 24-05-1978 13-12-1976 08-10-1986 30-11-1976 13-09-1977

EPO FORM P040

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82